

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Ivan Bogeljić

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Ivan Bogeljić

MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA CuAlMn TRAKE S  
PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Mirko Gojić - predsjednik

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh - član

Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić - član

Izv. prof. dr. sc. Zoran Glavaš – zamjenski član

Sisak, rujan 2016.

*Ovaj je rad financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-3405.*

*Zahvaljujem se majci, ocu i bratu na konstantnoj potpori tokom mog studiranja.  
Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Stjepanu Kožuhu na uloženom vremenu i trudu prilikom  
izrade završnog rada te mnogim stručnim savjetima.*

*Također, zahvaljujem se Ivani Ivanić, mag. ing. met. na velikoj pomoći i sugestijama  
tokom izrade završnog rada.*

*Zahvaljujem se djevojci na svakodnevnom ohrabrivanju.*

# SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. SLITINE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA	2
2.1. Martenzitna transformacija	2
2.2. Efekt prisjetljivosti oblika	5
2.2.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika	6
2.2.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika	6
2.2.3. Pseudoelastičnost	7
2.3. Podjela slitina s prisjetljivosti oblika	8
2.3.1. Slitine s prisjetljivosti oblika na bazi nikla	9
2.3.2. Slitine s prisjetljivosti oblika na bazi bakra	10
2.3.3. CuAlMn slitine s prisjetljivosti oblika	12
2.4. Proizvodnja slitina s prisjetljivosti oblika	13
3. EKSPERIMENTALNI DIO	15
3.1. Lijevanje traka CuAlMn slitine „melt-spinning“ postupkom	15
3.2. Priprema uzoraka	16
3.3. Ispitivanja optičkom mikroskopijom	17
3.4. Ispitivanja pretražnom elektronskom mikroskopijom	18
3.5. Mjerenje električnog otpora i toplinska analiza	19
4. REZULTATI I DISKUSIJA	20
4.1. Optičke mikroskopija	20
4.2. Pretražna elektronska mikroskopija	24
4.3. Električni otpor i diferencijalno pretražna kalorimetrija	26
5. ZAKLJUČAK	29
6. LITERATURA	30
ŽIVOTOPIS	

## SAŽETAK

### MIKROSTRUKTURNA KARAKTERIZACIJA CuAlMn TRAKE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

Zbog svojih dobrih svojstava, posebice duktilnosti, CuAlMn slitine s prisjetljivosti oblika bi mogle imati široku tehničku primjenu. U ovom radu je prikazana mikrostrukturalna analiza CuAlMn slitine s prisjetljivosti oblika nakon taljenja (ingot) i lijevanja (brzo skrutnuta traka). Slitina kemijskog sastava Cu – 8,96% Al – 7,08 % Mn (mas. %) je pripremljena iz čistih metala a potom i lijevana tehnikom „melt spinning“ u inertoj atmosferi argona. Najprije je dobiven ingot mase 684 g i dimenzija  $\varnothing 45 \times 55$  mm koji je korišten kao ulazni materijal za lijevanje. Mikrostruktura slitine analizirana je optičkom mikroskopijom i pretražnom elektronskom mikroskopijom. Također, mjerenjem električnog otpora ustanovljene su mikrostrukturne promjene u brzo skrutnutim trakama. Metalografska analiza ingota je potvrdila postojanje dvofazne mikrostrukture ( $\alpha + \beta$ ), dok je u brzo skrutnutim trakama zamijećeno postojanje martenzita. Rezultati mjerenja električnog otpora i DSC analiza pokazuju faznu transformaciju koja može biti povezana s formiranjem precipitata ravnotežne  $\alpha$  – faze i sređivanja austenitne strukture.

**Ključne riječi:** CuAlMn, slitine s prisjetljivosti oblika, martenzit, „melt spinning“ postupak, toplinska analiza

## ABSTRACT

### MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF CuAlMn SHAPE MEMORY RIBBON

Because of their good characteristics, especially ductility, CuAlMn shape memory alloys could have wide application in engineering. In this paper, microstructural analysis of CuAlMn shape memory alloys after smelting (ingot) and casting (rapidly solidified ribbon) is shown. Alloy with the chemical composition of Cu – 8.96 Al – 7.08 %Mn (wt. %) was prepared from pure metals and then the alloy was casted by melt spinning technique, under inert argon atmosphere. The prepared ingot weight was 684 g and dimensions of  $\varnothing 45 \times 55$  mm and it was used as an input material for casting. The microstructure of the alloy was analysed with optical microscopy and scanning electron microscopy. Also, by measuring the electrical resistance in the rapidly solidified ribbons, the microstructural changes were determined. Metallographic analysis of ingot confirmed the existence of two-phase microstructure ( $\alpha + \beta$ ), while rapidly solidified ribbons substantiate the existence of martensite. Measurements of the electrical resistance showed a phase transformation which can be associated with the formation of precipitates of the equilibrium  $\alpha$  – phase and with order – disorder transition of austenite.

**Keywords:** CuAlMn, shape memory alloys, martensite, melt spinning technique, thermal analysis

# 1. UVOD

Već stoljećima, metali imaju važnu ulogu kao strukturni materijali. Tehnike taljenja i kovanja su se razvijale još od brončanog i željeznog doba. S napretkom u znanosti i tehnologiji, te većim razumijevanjem mikrostrukture i ponašanja materijala, opseg poznatih materijala se vrlo brzo povećao kroz zadnjih nekoliko desetljeća, što je dovelo do razvijanja novih legura i kompozita. U novije doba se zahtijevaju laganiji, čvršći materijali s odgovarajućim svojstvima [1].

Odavno je poznato svojstvo polimera i materijala na bazi gume, tj. da se skupljaju prilikom zagrijavanja te da apsorbiraju toplinu kada se izdužuju pod djelovanjem neke sile. Slično se događa i kod metala. Neki metali koji se plastično deformiraju na niskim temperaturama ponovno se vraćaju u prvobitan oblik nakon zagrijavanja. Taj fenomen je poznat pod imenom efekt prisjetljivosti oblika (engl. *Shape Memory Effect*, SME), a slitine koje ga posjeduju nazivaju se slitine s prisjetljivosti oblika (engl. *Shape Memory Alloys*, SMA). Iako je danas poznat velik broj legura koje pokazuju SME, samo one koje mogu vratiti značajniju količinu deformacije ili stvoriti značajnu silu mijenjanjem oblika su od praktičnog značaja [2].

Efekt prisjetljivosti oblika otkrio je švedski znanstvenik Ölander 1932. godine na leguri kadmija i zlata, kod koje se pokazalo da martenzitna faza može poprimiti oblik koji se s promjenom temperature mijenja. Veća pažnja ovoj pojavi se ipak pridaje tek od 1962. godine, nakon pojave legure nikla i titana, tzv. „NITINOL“ [3].

Tržišna vrijednost za tzv. „pametne materijale“ u 2010. godini je bila oko 19,6 mld. USD. Do 2012. godine zamijećen je porast na oko 22 mld. USD, a do 2016. godine predviđa se da bi vrijednost mogla dostići i 40 mld. USD. Do danas, postoji više od 20 000 patenata koje u sebi uključuju legure s prisjetljivosti oblika, međutim realizacija velike većine njih je zasad ograničena. Najveći razlog tome je nedostatak potpunog razumijevanja inženjera i znanstvenika o tehničkim ograničenjima legura s prisjetljivosti oblika [4].

Slitine s prisjetljivosti oblika su našle komercijalnu upotrebu u širokom opsegu industrija, uključujući automobilsku, svemirsku, biomedicinsku industriju, robotiku i dr. U novije vrijeme, većina istraživača eksperimentalno pokušava poboljšati svojstva SMA legura usavršavanjem sastava materijala, kako bi postigli širi temperaturni opseg primjene te bolju stabilnost materijala [4].

Druga najpoznatija vrsta slitine s prisjetljivosti oblika su one na bazi bakra (CuAlZn, CuAlNi, CuAlMn i dr.). U odnosu na nitinol, slitine na bazi bakra karakterizira lakša proizvodnja, niža cijena te mogućnost primjene u većem temperaturnom intervalu (-200°C do +200°C). U cilju produbljivanja znanstvenih spoznaja vezanih za mikrostrukturnu karakterizaciju Cu – slitina s prisjetljivosti oblika, u ovom radu provedeno je istraživanje mikrostrukture CuAlMn slitine s prisjetljivosti oblika na bazi bakra dobivene „melt spinning“ postupkom.

## 2. SLITINE S PRISJETLJIVOSTI OBLIKA

Pojam „slitine s prisjetljivosti oblika“ primjenjuje se na skupinu metalnih materijala koji pokazuju sposobnost vraćanja u njihovo prethodno definirano stanje ili oblik, pri određenom postupku toplinske obrade. Oni se mogu plastično deformirati na niskim temperaturama te se nakon izloženosti višim temperaturama vraćaju u oblik prije deformacije. Mnogo slitina posjeduje efekt prisjetljivosti oblika, a to su pretežito slitine na bazi nikla (NiTi), željeza (FePt, FeMn, FeMnSi), bakra (Cu-Al-X (X = Ni, Zn, Mn) i Cu-Zn-X (X = Al, Si, Sn, Mn) i plemenitih metala (AuCd, AuAg, PtTi) [3].

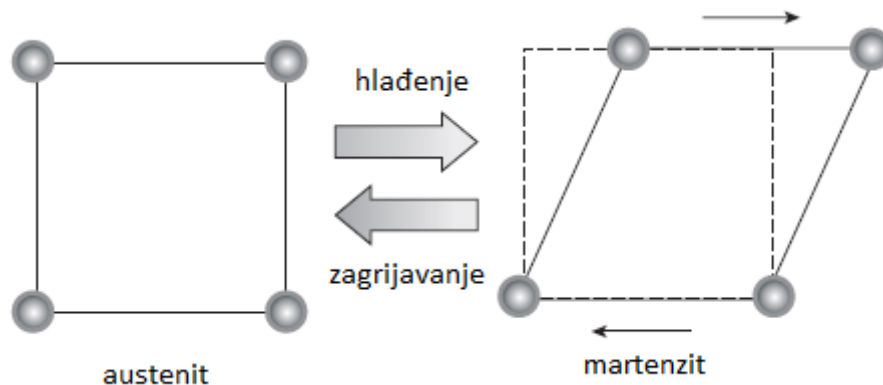
Do danas su samo dvije skupine slitina našle veću komercijalnu primjenu: NiTi i slitine na bazi bakra. Ove dvije skupine značajno se razlikuju po svojim svojstvima. Slitine NiTi imaju veću sposobnost deformacije (do 8 %), za razliku od slitina na bazi bakra koje se mogu deformirati 4-5 %. Također, NiTi slitine su toplinski stabilnije, duktilnije i imaju bolju korozijsku otpornost. Slitine na bazi bakra su jeftinije, mogu se taliti, oblikovati na zraku te imaju širi potencijal transformacije [2].

Slitine s prisjetljivosti oblika su jedinstveni metalni materijali koji posjeduju svojstvo efekta prisjetljivosti oblika te svojstvo pseudoelastičnosti (PE) za koje je odgovorno odvijanje martenzitne transformacije unutar strukture slitine. Također, imaju zadovoljavajuća svojstva prigušivanja vibracija, otpornosti na koroziju, izvrsnu otpornost na zamor materijala i dr. Zbog svih navedenih, i mnogih drugih dobrih svojstava ove slitine se koriste u mnogim tehničkim i tehnološkim poljima, a također je i povećano zanimanje kod njihovog proučavanja u zadnjih 20 godina [5].

### 2.1. Martenzitna transformacija

Fazne transformacije kod kristalnih materijala se mogu svrstati u difuzijske i bezdifuzijske transformacije. U slučaju difuzijske transformacije, atomi napuštaju jednu kristalnu strukturu kako bi formirali drugu. Pritom je potrebno osigurati visoku temperaturu kako bi se osigurala pokretljivost atoma, inače je transformacija vrlo spora. Međutim, moguće je i da atomi mijenjaju kristalnu strukturu bez napuštanja izvornog kristala. Takva transformacija se zove bezdifuzijska transformacija i nju karakterizira smično premješanje atoma, slika 1 [6].

Ključna transformacija koja je odgovorna za ponašanje legura s prisjetljivosti oblika je martenzitna transformacija. Martenzitna transformacija koja se javlja u slitinama je bezdifuzijska fazna transformacija u krutom stanju koja mijenja strukturu iz početne faze tj. austenita, koji posjeduje kubičnu kristalnu strukturu, u niskotemperaturnu monoklinsku kristalnu strukturu tj. martenzit. Navedena pretvorba se može potaknuti mehaničkim ili toplinskim putem. Martenzitna transformacija općenito je poznata kod čelika jer predstavlja osnovni mehanizam postupka kaljenja kojim se formira martenzitni konstituent karakteristične tvrdoće i mikrostrukture. Međutim, kod čelika je riječ o ireverzibilnoj transformaciji, dok je u slučaju legura s prisjetljivosti oblika pretvorba unutar materijala reverzibilna. Takve fazne transformacije pridonose efektu prisjetljivosti oblika, pseudoelastičnosti te jedinstvenim termomehaničkim svojstvima, zbog kojih su slitine s prisjetljivosti oblika vrlo zanimljive kod primjene u inženjerskim konstrukcijama [3].



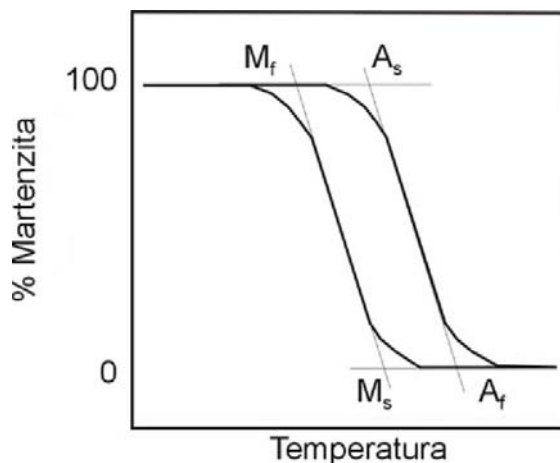
Slika 1. Shematski prikaz promjene oblika jedinične ćelije kod martenzitne transformacije [6]

Dvije najznačajnije faze kod slitina s prisjetljivosti oblika su: austenit – A (stabilan na višim temperaturama) i martenzit – M (stabilan na nižim temperaturama). Transformaciju iz austenitne faze u martenzitu i obratno opisuju četiri karakteristične temperature:

- $A_s$  – temperatura početka austenitne transformacije,
- $A_f$  – temperatura završetka austenitne transformacije,
- $M_s$  – temperatura početka martenzitne transformacije,
- $M_f$  – temperatura završetka martenzitne transformacije [3].

Temperature faznih transformacija ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ ) te razlike  $M_s - M_f$  i  $A_f - A_s$  vrlo su važni čimbenici za karakterizaciju ponašanja slitine s prisjetljivosti oblika. Temperature faznih transformacija najviše ovise o kemijskom sastavu i procesu proizvodnje slitine, ali i mikrostrukturni defekti i veličina zrna osnovne faze također mogu promijeniti temperature faznih transformacija. Faktori koji utječu na temperaturu transformacija slitine s prisjetljivosti oblika su kemijski sastav slitine, postupak toplinske obrade, brzina hlađenja, veličina zrna i dr [3]. Prilikom transformacije austenita u martenzit i obrnuto, dolazi do pojave temperaturne histereze, jer se transformacije koje se provode zagrijavanjem i hlađenjem legure ne provode na jednakim temperaturama, slika 2.





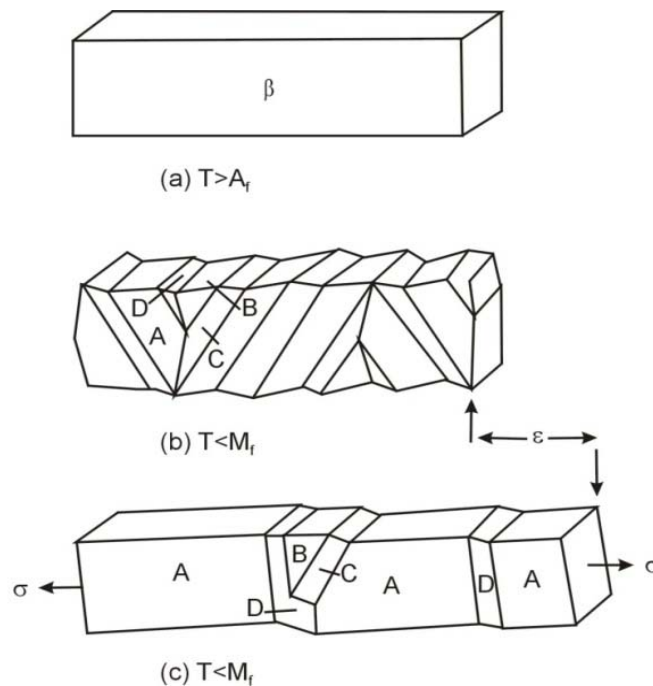
Slika 2. Shematski prikaz temperaturne histereze i karakterističnih temperatura martenzitne transformacije [3]

Martenzitna mikrostruktura se dobiva na dva načina:

- naglim hlađenjem s visoke temperature, mehanizmom smicanja ili procesom nukleacije i rasta kristala (tzv. bezdifuzijska transformacija) martenzit nastaje spontano i
- podvrgavanjem legure naprezanju na određenoj temperaturi iznad tzv. kritičnog naprezanja inducira se nastajanje pločica martenzita [7].

Moguće je nastajanje šest skupina martenzitnih pločica s po četiri međusobno različite orijentacije martenzita, tj. moguće su ukupno 24 varijante martenzita. Martenzit može nastati kao samoprilagođavajući martenzit ili naprezanjem inducirani martenzit. Faza koja nastaje je u obliku tankih pločica, iglica ili štapića s definiranom kristalnom orijentacijom u odnosu na kristal početne austenitne faze [3].

Tijekom prolaska kroz faznu transformaciju, slitina s prisjetljivosti oblika se transformira iz faze visoke uređenosti (austenit) u fazu niske uređenosti (martenzit). Početna faza je austenitna  $\beta$  faza (slika 3a). U izostanku primjenjenog naprezanja pločice martenzita nastaju spontano, dvojnikanjem ili klizanjem (slika 3b), pri čemu nema promjene oblika. Pri mehaničkom opterećenju martenzitne pločice se reorijentiraju (slika 3c), te nastaje makroskopski gledano neelastično istežanje gdje je dominantna varijanta A martenzita nastala u smjeru primjenjenog naprezanja. Nakon zagrijavanja iznad određene temperature, odvija se povratna transformacija martenzita u austenit te dolazi do nestanka deformacije [3].



Slika 3. Shematski prikaz kristala  $\beta$ -faze (a), spontano nastali martenzitet, sraslaci varijanti A, B, C i D nakon hlađenja i transformacije u martenzitet (b), varijanta A je dominantna nakon podvrgavanja naprezanju (c) [3]

## 2.2. Efekt prisjetljivosti oblika (SME)

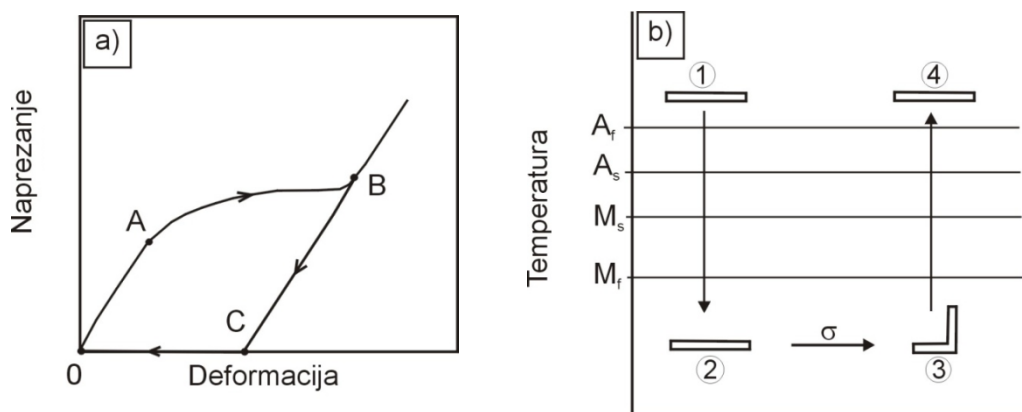
U početku, pojam efekt prisjetljivosti oblika je korišten za pojavu oporavka oblika koji je primijećen u nekim slitinama. Efekt prisjetljivosti oblika opisuje efekt obnavljanja izvornog oblika plastično deformiranog materijala ispod temperature  $A_s$  njegovim zagrijavanjem iznad temperature  $A_f$  na osnovu reverzibilne kristalografske transformacije [3].

Efekt prisjetljivosti oblika je rezultat martenzitne transformacije u čvrstom stanju, pri čemu nastaje faza koja se zove termoelastični martenzitet. Unutar temperaturnog područja u kojem se odvija transformacija izvodi se pretvaranje toplinske energije u elastičnu. Ponašanje je slično plinu u cilindru. Bitno obilježje ovog fenomena je da se mehanička energija može dobiti iz vrlo male temperaturne razlike od svega nekoliko desetaka celzijevih stupnjeva [2]. Mehanička i fizikalna svojstva slitina s efektom prisjetljivosti oblika nisu uvijek predvidiva zbog toga što ih male promjene sastava drastično mijenjaju. Mikrostrukturnom analizom utvrđeno je da porast veličine zrna nepovoljno djeluje na mehanička svojstva. Zbog toga je potrebno provesti usitnjavanje zrna dodavanjem malih količina Zr, Ti, V, jer sitnozrnata mikrostruktura zrna također utječe i na kritične temperature faznih transformacija [7].

Legure koje pokazuju SME samo nakon zagrijavanja imaju tzv. „jednosmjerno pamćenje oblika“ (*engl. One-Way Shape Memory Effect*), dok one koje mijenjaju oblik i nakon zagrijavanja i hlađenja imaju tzv. „dvosmjerno pamćenje oblika“ (*engl. Two-Way Shape Memory Effect*) [2].

### 2.2.1. Jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

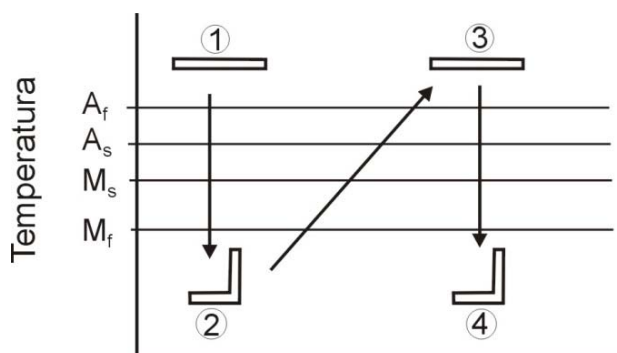
Kao što je i ranije spomenuto, jednosmjerni efekt prisjetljivosti oblika opisuje povratak prethodnog oblika zagrijavanjem, slika 4. Prilikom mehaničkog opterećenja uzorka, naprezanje dosegne kritičnu vrijednost do točke A, slika 4a. Tada počinje transformacija martenzita te završava u točki B. Kad proces opterećenje - rasterećenje završi, slitina zadržava neko određeno istezanje, tj. određeni oblik (točka C). To zaostalo naprezanje tada se može oporaviti zagrijavanjem slitine [3].



Slika 4. Dijagram naprezanje - deformacija za slitinu s prisjetljivosti oblika (a) i shematski prikaz jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika (b) [3]

### 2.2.2. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika

Kod mehanizma jednosmjernog efekta prisjetljivosti oblika materijal pamti samo oblik austenitne faze. Dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika, omogućava da slitina mijenja svoj oblik tijekom toplinskog ciklusa, zagrijavanja i hlađenja, između visokotemperaturnog (austenit) i niskotemperaturnog oblika (martenzit), slika 5. Kako bi slitina mogla „zapamtiti“ oba oblika, slitinu je potrebno „naučiti“ željenom obliku, tj. potrebno je izvršiti „treening“ slitine. Dvosmjerni efekt se može dobiti na dva načina. Prvi je termomehaničko cikliranje gdje slitina „pamti“ oblik visokotemperaturne i niskotemperaturne faze, te promjenom temperature dolazi do promjene oblika. Drugi način je stabilizacija naprezanjem induciranog martenzita [3].

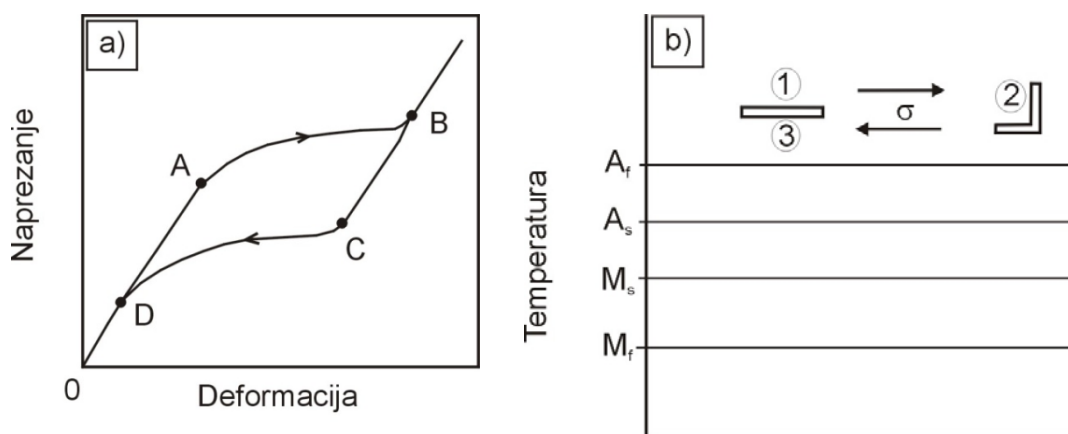


Slika 5. Shematski prikaz dvosmjernog efekta prisjetljivosti oblika [3]

### 2.2.3. Pseudoelastičnost

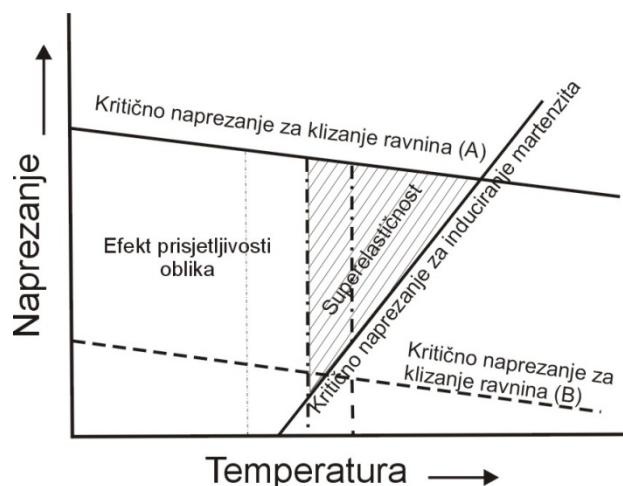
Pod terminom „pseudoelastičnost“ podrazumijeva se pojava nastajanja martenzitne faze primjenom termomehaničkog opterećenja tijekom kojeg iz faze austenita nastaje naprezanjem inducirani martenzit pri konstantnoj temperaturi. Proces je povezan sa znatnom neelastičnom deformacijom, koja nestaje nakon rasterećenja, tj. martenzitno - austenitne transformacije [3].

Odvijanje procesa pseudoelastičnosti provodi se na temperaturama iznad temperature  $A_f$ , tj. u području gdje je austenitna faza stabilna. Mehaničkim ispitivanjem pri konstantnoj temperaturi iznad  $A_f$  dobiva se dijagram naprezanje - deformacija koji prikazuje makroskopsko ponašanje pseudoelastičnosti kod slitina s prisjetljivosti oblika, slika 6. Tijekom mehaničkog ispitivanja u uzorku se javlja elastična deformacija dok se ne dostigne kritična vrijednost do točke A. Tada se odvija transformacija austenita u martenzit, tj. povećava se udio martenzita. Transformacija završava u točki B, gdje se mikrostruktura u potpunosti sastoji od martenzita induciranog naprezanjem. Prilikom procesa rasterećenja, slitina se elastično oporavlja ( $B \rightarrow C$ ). Od točke  $C \rightarrow D$  mikrostruktura slitine transformira se iz martenzita u austenit [3].



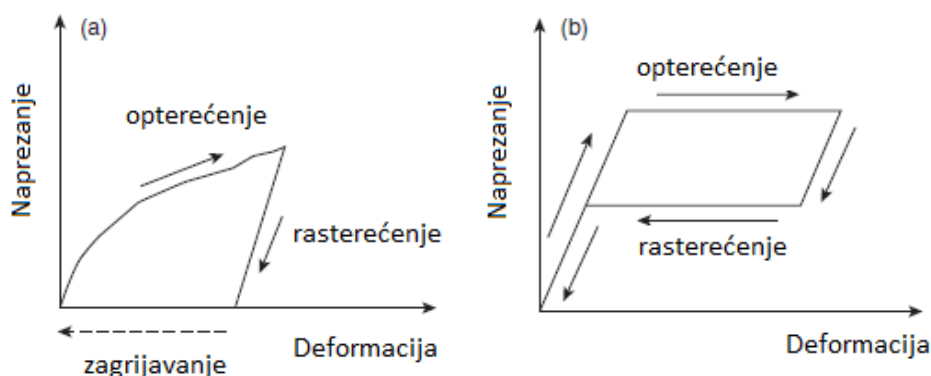
Slika 6. Dijagram naprezanje - deformacija slitine s prisjetljivosti oblika (a) i shematski prikaz pseudoelastičnosti (b) [3]

Pseudoelastična deformacija s naprezanjem induciranom transformacijom austenita u martenzit može se okarakterizirati kao superelastičnost. Superelastičnost i efekt prisjetljivosti oblika su vrlo slične pojave. Odnos između superelastičnosti i efekta prisjetljivosti oblika prikazan je na slici 7. Efekt prisjetljivosti oblika javlja se na temperaturama ispod  $A_s$ , zatim slijedi zagrijavanje iznad temperature  $A_f$ , dok se superelastičnost javlja iznad temperature  $A_f$ , gdje je martenzit potpuno nestabilan u odsutnosti naprezanja [3].



Slika 7. Shematski prikaz područja efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti u ovisnosti o temperaturi i naprezanju [3]

Usporedba efekta prisjetljivosti oblika i superelastičnosti je prikazana na slici 8. Kod efekta prisjetljivosti oblika, prethodno deformirana slitina može se oporaviti u svoj izvorni oblik zagrijavanjem, dok kod superelastičnosti slitina može biti savijena ili rastegnuta u velikoj mjeri, ali se vraća u svoj izvorni oblik nakon što opterećenje završi [6].



Slika 8. Shematski prikaz krivulje naprezanje - deformacija za efekt prisjetljivosti oblika (a) i superelastičnosti (b) [6]

### 2.3 Podjela slitina s prisjetljivosti oblika

Broj slitina s efektom prisjetljivosti oblika stalno raste [7]. Slitine s efektom prisjetljivosti oblika možemo podijeliti u sljedeće grupe:

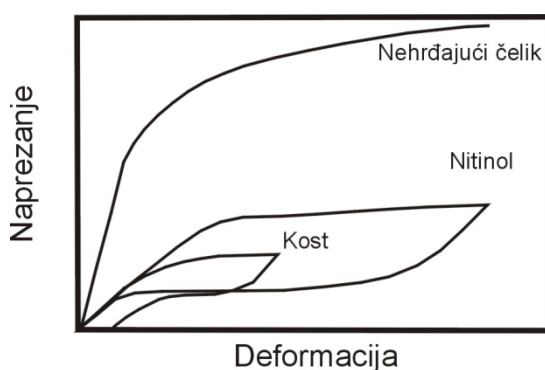
- Nitinol (približno 50 % Ti i 50 % Ni)
- slitine na bazi bakra (CuZnAl, CuAlNi, CuZnGa, itd.)
- slitine na bazi željeza (FePt, FeNi, itd.)
- slitine na bazi plemenitih metala (npr. AgCd) [7].

U nastavku će biti ukratko objašnjene slitine na bazi nikla i slitine na bazi bakra.

### 2.3.1. Slitine s prisjetljivosti oblika na bazi nikla

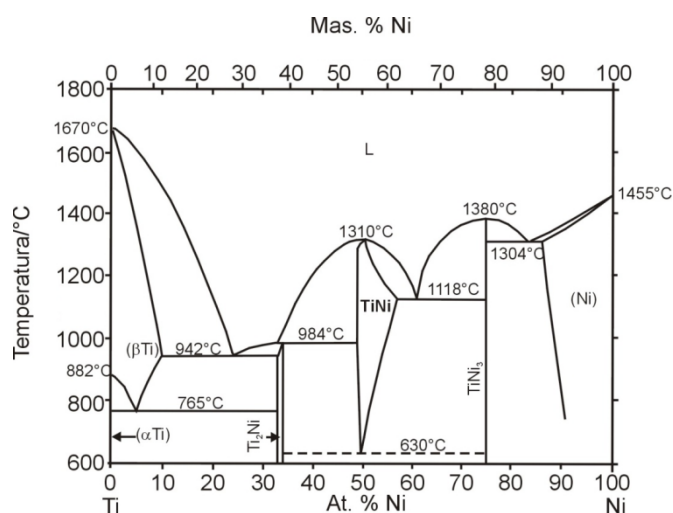
Od svih slitina s prisjetljivosti oblika NiTi slitina je najpoznatija u svojoj primjeni, zahvaljujući vrlo dobrom efektu prisjetljivosti oblika i pseudoelastičnom ponašanju pri određenim uvjetima. Slitina na bazi nikla i titana pokazuje dobru otpornost na koroziju i biokompatibilnost, stoga se često koristi u biomedicini [1]. Glavni problem ovih slitina je tehnologija njihove izrade odnosno dobivanja željenih svojstava. Naime, zbog velike reaktivnosti titana, taljenje se mora provoditi u vakuumu ili u inertnoj atmosferi [2].

Također, slitina NiTi ima i povoljan Youngov modul elastičnosti koji je znatno veći od modula ljudske kosti. Na slici 9 pokazana je usporedba krivulja naprezanje – deformacija za nehrđajući čelik, NiTi slitinu i ljudsku kost. Iz slike 9 se vidi vrlo slično ponašanje NiTi slitine i ljudske kosti [3].



Slika 9. Shematski prikaz krivulja naprezanje – deformacija za nehrđajući čelik, NiTi slitinu i ljudsku kost [3]

Fazni dijagram slitine NiTi s prisjetljivosti oblika prikazan je na slici 10. Fazni dijagrami su vrlo važni za razumijevanje mikrostrukture slitina s prisjetljivosti oblika. Pomoću faznih dijagrama moguće je odrediti stabilnost određenih faza. Austenitna visokotemperaturna faza ima kubičnu strukturu B2, koja se brzim hlađenjem transformira u martenzit monoklinske strukture [3].



Slika 10. Fazni dijagram NiTi slitine s prisjetljivosti oblika [3]

### 2.3.2. Slitine s prisjetljivosti oblika na bazi bakra

Iako NiTi slitine imaju odlična svojstva pseudoelastičnosti, efekta prisjetljivosti oblika i biokompatibilnosti, one su relativno skupe u usporedbi sa slitinama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Dobra električna i toplinska provodljivost zajedno sa sposobnostima oblikovanja čine slitine s prisjetljivosti oblika na bazi bakra dobrom alternativom za NiTi slitine [1].

Cu – slitine s prisjetljivosti oblika karakterizira visokotemperaturno stabilna  $\beta$  faza, s povišenim temperaturama martenzitne fazne transformacije (prvenstveno temperature početka nastanka martenzita -  $M_s$ ) iznad  $100^\circ\text{C}$ . Temperatura  $M_s$  ima tendenciju porasta s porastom sadržaja aluminija. Dodatak male količine srebra Cu-Al slitini, povećava tvrdoću slitine i poboljšava otpornost na naponsku koroziju. Malim dodatkom berilija u CuAl slitinu blizu eutektoidnog sastava dolazi do stabilizacije  $\beta$  faze i snižavanja  $M_s$  temperature, dok se sama priroda martenzitne transformacije ne mijenja [3].

Cu-Zn i Cu-Al su binarni sustavi slitina koji formiraju sve tehničke slitine s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Iznimno bitna je mogućnost postizanja stabilne  $\beta$ -faze unutar binarnih slitina. Stabilna  $\beta$ -faza se može transformirati u martenzitnu fazu ako je ohlađena ispod temperature  $M_s$  [8]. Binarne slitine Cu-Zn i Cu-Al su vrlo duktilne i imaju otpornost na interkristalni lom. Kako bi se postigla bolja kemijska i fizikalna svojstva slitina, dodaje se treći element, tj. stvara se ternarna slitina. Glavni razlozi za legiranje binarnih slitina i stvaranje ternarnih slitina su sljedeći:

- $\beta$ -Cu-Zn slitine pokazuju martenzitnu transformaciju samo na niskim i vrlo niskim temperaturama ( $-273,15 - 3,15^\circ\text{C}$ ).
- $\beta$ -Cu-Al slitine imaju vrlo visoke temperature transformacije ( $226,85^\circ\text{C} - 476,75^\circ\text{C}$ ), međutim  $\beta$  - faza i martenzit će se raspasti jako brzo iznad  $326,85^\circ\text{C}$ .
- Dodavanjem trećeg elementa koji mijenja  $M_s$  temperaturu dobiva se još jedan stupanj slobode u prilagodbi sastava za potrebnu  $M_s$  temperaturu [8].

Najčešće trokomponentne slitine na bazi bakra koje se komercijalno koriste su CuZnAl i CuAlNi, te njihove četverokomponentne modifikacije. Elementi koji se dodaju kao legirajući elementi su mangan, titan, bor, željezo, vanadij i dr. Bor, željezo, titan i vanadij se dodaju za modifikaciju mikrostrukture, tj. u cilju usitnjavanja zrna. Na temperaturu martenzitne transformacije se može utjecati promjenom kemijskog sastava. U tablici 1 prikazane su osnovne karakteristike slitina s prisjetljivosti oblika na bazi bakra [2].

Tablica 1. Osnovne karakteristike slitina s prisjetljivosti oblika na bazi bakra [2]

<b>Fizikalna svojstva</b>	<b>CuZnAl</b>	<b>CuAlNi</b>
temperatura taljenja [ $^{\circ}\text{C}$ ]	950-1020	1000-1050
gustoća [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	7.64	7.12
električni otpor [ $\mu\Omega \text{ cm}$ ]	8.5-9.7	11-13
toplinska vodljivost [ $\text{W m}^{-1}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	120	30-43
toplinski kapacitet [ $\text{J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]	400	373-574
<b>Mehanička svojstva</b>		
$E$ , [GPa]		
$\beta$ – faze / martenzita	72 / 70	85 / 80
$R_e$ [MPa]		
$\beta$ – faze / martenzita	350 / 80	400 / 130
$R_m$ [MPa]	600	500-800
<b>Svojstva prisjetljivosti oblika</b>		
temperatura transformacije [ $^{\circ}\text{C}$ ]	< 120	< 200
elastična deformacija [%]	4	4
histereza [ $\Delta^{\circ}\text{C}$ ]	15-25	15-20

CuZnAl je druga komercijalno primjenjivana slitina s prisjetljivosti oblika, odmah nakon NiTi. U usporedbi s NiTi jeftinija je i jednostavnija za proizvodnju, ima bolju električnu i toplinsku provodljivost te veću duktilnost, ali i mnogo lošija svojstva prisjetljivosti oblika [3]. Dodavanje aluminija u binarnu slitinu iznimno povećava temperature transformacije. Mijenjajući udjel aluminija između 5 – 10 mas.% može se promijeniti temperatura  $M_s$  od  $-180^{\circ}\text{C}$  do  $100^{\circ}\text{C}$  [1]. Dakle, niži udio aluminija dozvoljava bolju i lakšu strojnu obradu, dok viši udio čini slitinu čvršćom. U usporedbi s ostalim slitinama s prisjetljivosti oblika na bazi bakra, zbog izrazito dobre duktilnosti, češće se koristi CuZnAl slitina [9].

Osnovna prednost CuAlNi slitine pred ostalim slitinama s prisjetljivosti oblika je niska cijena te mogućnost primjene na višim temperaturama (do  $200^{\circ}\text{C}$ ). S druge strane, primjena navedene slitine je ograničena zbog sklonosti krhkom lomu po granici zrna i teške obradljivosti [10]. U odnosu na NiTi slitinu, ima nižu cijenu i lakše se proizvodi. Taljenje slitina se najčešće provodi u vakuumskim indukcijskim pećima uz zaštitnu atmosferu inertnog plina kako bi se spriječila oksidacija aluminija [3].

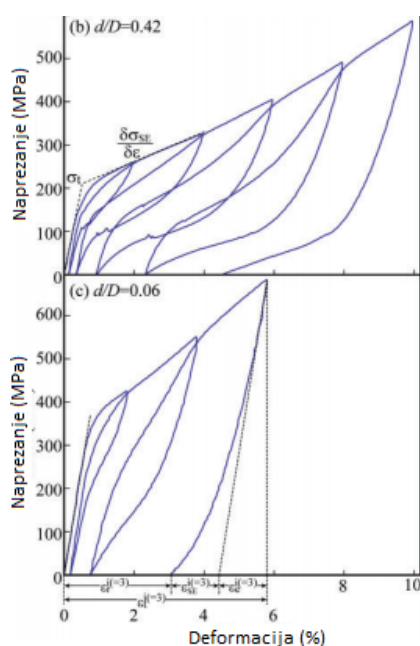
Uz komercijalno najpoznatije slitine s prisjetljivosti oblika na bazi bakra (CuZnAl i CuAlNi), poznato je i proučavanje drugih trokomponentnih sustava slitina s prisjetljivosti oblika na bazi bakra. Jedna od njih je i CuAlMn slitina s prisjetljivosti oblika.



### 2.3.3. CuAlMn slitina s prisjetljivosti oblika

S razvojem moderne industrije, slitine sa sposobnošću prigušenja vibracija i velikom čvrstoćom su sve potrebnije. Osim tradicionalnih slitina sa sposobnosti prigušenja vibracija, samo NiTi i MnCu imaju takva svojstva. Međutim, one se ili vrlo teško proizvode ili im je cijena visoka. Stoga se slitine s prisjetljivosti oblika na bazi bakra koriste kao alternativa za njih, zbog svojih odličnih sposobnosti prigušenja vibracija, duktilnosti i niske cijene [11]. Polikristalne slitine s prisjetljivosti oblika na bazi bakra kao što su CuAlNi i CuZnAl su previše lomljive da bi bile hladno obradljive, zbog njihovih svojstava visoke uređenosti mikrostrukture i visoke elastične anizotropije u  $\beta$  – fazi. CuAlMn slitine s malim sadržajem aluminija (manje od 18 at.%) pokazuju odličnu duktilnost zbog formiranja strukture koja posjeduje niski stupanj složenosti. Međutim, efekt prisjetljivosti oblika i superelastično istežanje je manje od 2 %, što nije dovoljno za praktičnu upotrebu na mnogim tehničkim poljima. Karakteristike slitine s prisjetljivosti oblika, kao što su superelastičnost, efekt prisjetljivosti oblika i dvosmjerni efekt prisjetljivosti oblika u CuAlMn slitinama mogu se poboljšati dodatkom legirajućih elemenata te kontrolirajući veličinu zrna i mikrostrukturu tijekom termomehaničke obrade [12]. Dodatkom mangana slitini CuAl dobiva se dobra duktilnost te znatna superelastičnost, kontrolirajući dodatne elemente, veličinu zrna i teksturu. Povrh toga, krutost i čvrstoća se značajno povećavaju starenjem na temperaturi oko 300 °C [13].

Kao što je već rečeno, svojstva slitina s prisjetljivosti oblika ovise o veličini zrna početne faze. U literaturi [14] spomenuto je da se istežanje pri oporavku povećava s povećavanjem veličine zrna kod uzorka žice, što je definirano relacijom  $d/D$ , gdje je:  $d$  – promjer zrna, a  $D$  – promjer uzorka žice. Slika 11 prikazuje krivulje naprezanje-deformacija dobivene vlačnim ispitivanjem žice, s različitim  $d/D$ . Ispitivanje se provodilo na temperaturi  $A_f + 30^\circ\text{C}$  i pri brzini istežanja 0,5 mm/min te debljini žice 50 mm. Na slici 11 je vidljivo da su naprezanje-deformacija karakteristike vrlo ovisne o iznosu  $d/D$  [14].



Slika 11. Krivulje naprezanje - deformacija dobivene od uzoraka žice s različitim  $d/D$  [14]

Dodatkom mangana u ternarnu slitinu CuAlMn,  $\beta$  – faza koja pokazuje martenzitnu transformaciju se proširuje.  $\beta$  – faza prikazuje transformaciju strukture, a temperatura transformacije strukture je veoma ovisna o sadržaju aluminija. Ako smanjimo sadržaj aluminija, svojstvo hladne obrade se značajno poboljšava. Razlog tome je da smanjenjem sadržaja aluminija dolazi do smanjenja temperatura transformacije strukture. S druge strane, svojstvo efekta prisjetljivosti oblika opada pri 16 at.% Al ili manje, što uzrokuje A2 neuređenu strukturu. Optimalni sastav slitine koja ima dobra svojstva s prisjetljivosti oblika i dobru obradivost je Cu – 17 at. %Al – 10-13 at. %Mn (sadržaj Mn je 10-13 at. % zbog prilagođavanja temperature početka stvaranja martenzita,  $M_s$ ) [14].

Svojstva CuAlMn slitine s prisjetljivosti oblika i nekih drugih slitina s prisjetljivosti oblika prikazane su u tablici 2. Glavno svojstvo koje CuAlMn slitina pokazuje je sposobnost hladne obrade u odnosu na druge slitine, čime se pridonosi poboljšanju u proizvodnji te postizanju dobre superelastičnosti [14].

Tablica 2. Prikaz usporedbe svojstava CuAlMn slitine i nekih drugih slitina s prisjetljivosti oblika [14]

	Maksimalna hladna obradljivost (%)	Supeelastično istežanje (%)	Temperaturna ovisnost superelastičnog naprezanja (MPa/°C)
Cu-Al-Mn	> 60	7,5	2,4
Ti-Ni	30	8	5,7
Cu-Al-Mn	10	2	-
Cu-Zn-Al	30	2	-

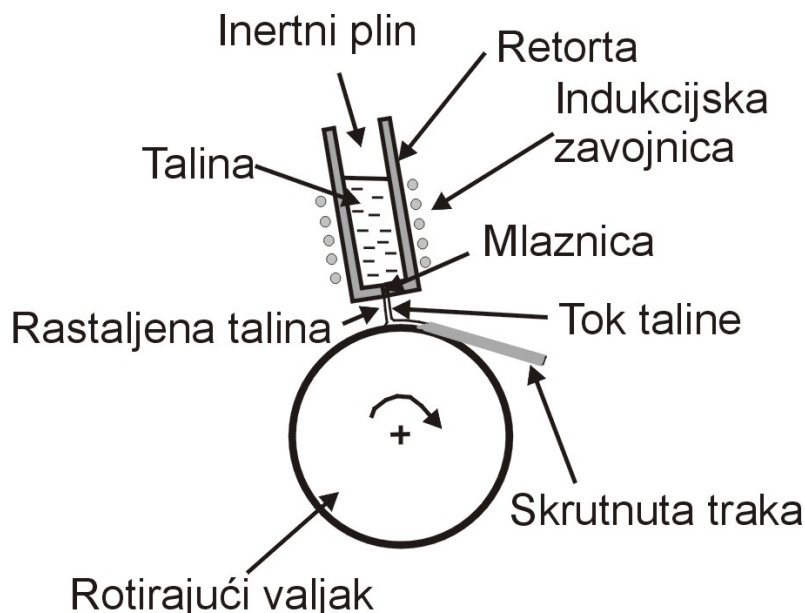
Također, još jedna praktična prednost je da CuAlMn slitine mogu posjedovati stabilniju superelastičnost pri promjeni temperature, zato što im je superelastično naprezanje manje ovisno o temperaturi [14].

## 2.4. Proizvodnja slitina s prisjetljivosti oblika

Tijekom komercijalne proizvodnje slitina s prisjetljivosti oblika može se javiti nekoliko problema kao npr. kontrola kemijskog sastava slitine, postizanje uvjeta hladne deformacije i toplinske ili termomehaničke obrade za postizanje efekta prisjetljivosti oblika itd. Tehnologije za proizvodnju slitina s prisjetljivosti oblika su indukcijsko taljenje, vakuum indukcijsko taljenje, brzo očvršćivanje (*engl. "melt spinning"*), postupak kontinuiranog vertikalnog lijevanja, taljenje elektronskim snopom, plazma-lučno taljenje. Nakon toga slijedi obrada slitina vrućom deformacijom (kovanje, valjanje) i hladnom deformacijom (vučenje i valjanje) itd. Kombinacijom ovih tehnika i toplinske obrade nastaje konačni proizvod [3].

Pojam „melt-spinning“ označava različite tehnike, kod kojih fini mlaz taline skrućuje u hladnom plinu, tekućini ili na čvrstoj podlozi za proizvodnju tankih traka, žice i/ili vlakana, slika 12. Najkorištenija metoda za proizvodnju brzo skrutnutih traka je „Free Jet Melt Spinning“.

Kod navedene metode talina kroz rasprskivač dolazi na površinu rotirajućeg valjka gdje skrućuje. Širina traka može biti šira u odnosu na veličinu mlaznice, a debljina trake uobičajeno iznosi od 10 do 100  $\mu\text{m}$ . Karakteristične brzine hlađenja su  $10^5 - 10^7 \text{ K/s}$  [3].



Slika 12. Shematski prikaz „Free melt Jet Spinner“ postupka [15]

Metode brzog očvršćivanja su prihvatljive, iako je postupak proizvodnje slitina s prisjetljivosti oblika vrlo zahtjevan. Brzim očvršćivanjem smatra se očvršćivanje brzinama hlađenja  $10^3 \text{ K/s}$  i više, jer je pri visokim brzinama hlađenja dostupno vrlo kratko vrijeme za odvijanje difuzijskih procesa. Stoga, brzo očvršćivanje može dovesti do nastanka sitnozrnate mikrostrukture, manje segregacija, bolje homogenosti, itd. Zbog svega navedenog, tako proizvedene slitine imaju bolju stabilnost mehaničkih svojstava na povišenim temperaturama, manje izražen rast zrna tijekom obrade, smanjenu krhkost, te može doći i do poboljšanja električnih i magnetskih svojstava te korozijske otpornosti slitine [3].

Brzine hlađenja za „melt spinning“ lijevane CuAlNi, CuZnAl i NiTi slitine dovoljno su velike da bi se zadržala homogena  $\beta$  - faza neovisno o kemijskom sastavu, pri kojem bi se sporijim hlađenjem pojavile neke druge faze. Također, brzina hlađenja postignuta u slitinama s volumno-centriranom kubičnom strukturom omogućava nastanak martenzitne mikrostrukture u lijevanom stanju. Stoga, dobivene trake posjeduju efekt prisjetljivosti oblika već u lijevanom stanju [3].

S porastom brzine hlađenja, veličina zrna opada, a koncentracija grešaka rešetke se povećava, što rezultira u poboljšanju mehaničkih svojstava i smanjenju transformacijskih temperatura. Koncentracija grešaka rešetke (slobodna mjesta, dislokacije itd.) imaju vrlo velik utjecaj na temperature martenzitne transformacije. Greške rešetke sprječavaju rast martenzita i snižavaju temperature faznih transformacija [3].

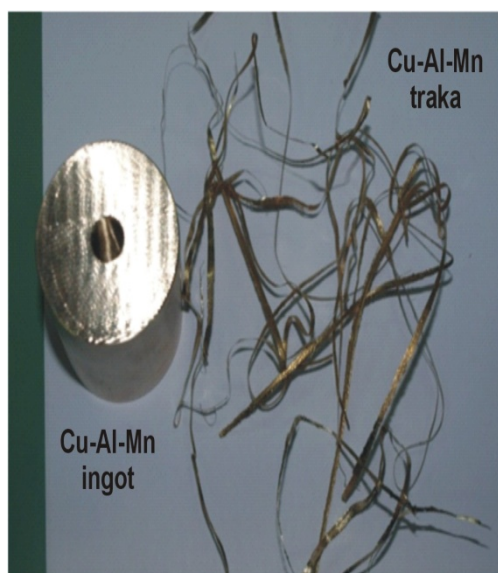
### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Lijevanje traka CuAlMn slitine „melt-spinning“ postupkom

Prije lijevanja trake CuAlMn, provedeno je pretaljivanje čistog bakra (99,9 %), aluminija (99,5 %) i mangana (99,8 %) indukcijskim taljenjem u grafitnoj retorti. Navedenim indukcijskim taljenjem proizveden je ingot ( $\phi$  45x55 mm i 684 g težine), koji je korišten kao ulazni materijal za „melt spinning“ postupak. Traka CuAlMn slitine s prisjetljivosti oblika kemijskog sastava Cu – 8,96 %Al – 7,08 %Mn (mas.%) proizvedena „melt spinning“ postupkom prikazana je na slici 13. Lijevana traka je dobivena uslijed prskanja tankog mlaza taline kroz mlaznicu na površinu rotirajućeg bakrenog valjka. Dimenzije dobivenih traka su bile 1,5 – 2,5 mm širine i 170 – 206  $\mu$ m debljine. Dobivena traka istraživane slitine pripremljena je za daljnju analizu uzorka. Provedena je mikrostrukturalna karakterizacija optičkom mikroskopijom (OM), pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) opremljenom i s uređajem za energetska disperzijsku spektroskopiju. Također je provedeno mjerenje električnog otpora i diferencijalno skenirajuća kalorimetrija (DSC).



a)



b)

Slika 13. Fotografija „melt-spinnera“ (a) te CuAlMn ingota i brzo očvrsnute trake (b)

### 3.2. Priprema uzoraka

Odrezani uzorci CuAlMn trake su pripremljeni za mikrostrukturnu analizu. Za provođenje mikrostrukturne analize, uzorak trake je vruće prešan na uređaju SimpliMet 1000, proizvođača BUEHLER (slika 14). Nakon toga uzorak je brušen papirima gradacije 1000 i 1200 te poliran uz korištenje otopine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (glinica), na uređaju za brušenje i poliranje PHOENIX BETA, proizvođača BUEHLER (slika 15). Zatim je provedeno nagrivanje u trajanju od jedne sekunde u otopini 2,5 g  $\text{FeCl}_3$  + 48 mL metanola + 10 mL HCl kako bi se mikrostruktura (granice zrna, martenzitna faza) nakon poliranja učinila vidljivom. Uzorak je ispran vodom i alkoholom, te sušen u struji toplog zraka.



Slika 14. Uređaj SimpliMet 1000 za toplo „prešanje“ uzoraka (metalografska priprema)



Slika 15. Uređaj PHOENIX BETA za brušenje i poliranje uzoraka

### 3.3. Ispitivanja optičkom mikroskopijom

Optička mikroskopija se pretežno primjenjuje za određivanje polikristalnih i/ili višefaznih makroskopskih nesavršenosti u materijalu. Kod optičke mikroskopije se za dobivanje povećane slike predmeta koristi vidljiva svjetlost i sustav leća. Ispitivanja se izvode pomoću mikroskopa koji radi na principu odbijanja svjetlosti sa površine. Najčešće se u metalografiji koristi povećanje od 300-800 puta.

Istraživanje pomoću optičkog mikroskopa (slika 16) omogućava proučavanje faza koje nastaju prilikom skrućivanja, uočavanje grešaka mikrostrukture, fizikalne nečistoće, granice faza, itd. Optička mikroskopija je važna tehnika čiji rezultati se mogu povezati s analitičkim podacima dobivenim pomoću drugih tehnika za fizikalno – kemijsku karakterizaciju spojeva ili se objašnjavaju uočene promjene kristalnog oblika. Za snimanje izgleda uzorka, kamera je bitan pribor optičkog mikroskopa, te se digitalne kamere sada koriste kod većine mikroskopa. Moderni optički mikroskopi imaju maksimalno povećanje oko 1000x.

Uzorak CuAlMn slitine (slika 16 b) je sniman na optičkom mikroskopu pri povećanjima 50x, 100x, 200x, 500x i 1000x na dvije različite pozicije na uzorku.



Slika 16. Fotografija optičkog mikroskopa OLYMPUS GX 51 (a) i pripremljenog uzorka (b)

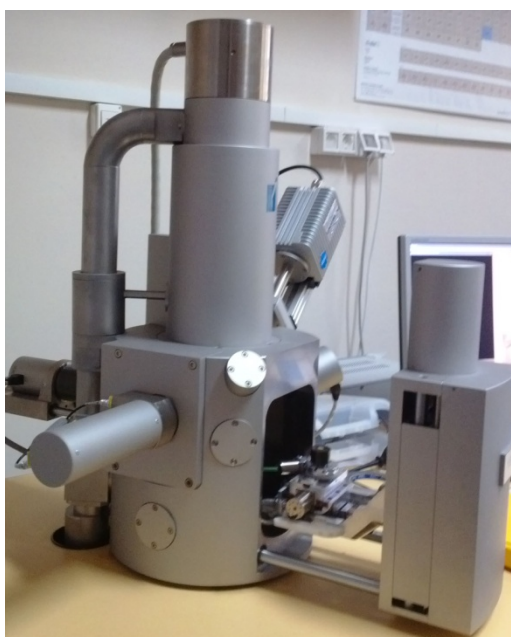


### 3.4. Ispitivanje pretražnom elektronskom mikroskopijom

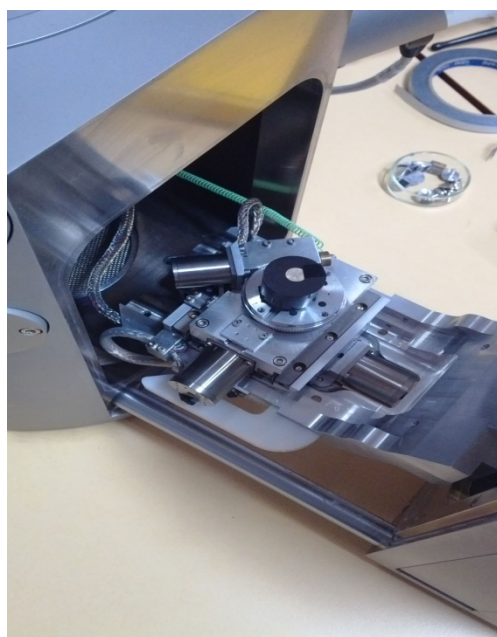
Pretražna elektronska mikroskopija (SEM) je metoda koja se često koristi pri analizi površine ispitivanog uzorka, s vrlo preciznim fokusiranim snopom elektrona, odnosno omogućava neposredno ispitivanje površine različitih materijala. Snop elektrona pobuđuje elektrone u uzorku. Energija elektrona iz snopa u izravnom je odnosu s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka. Energije proizašlih elektrona iz uzorka se skupljaju, te se mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se slika.

Osim pregleda površine, većina elektronskih mikroskopa opremljena je i s sustavom za energetske disperzijske spektrometrije (EDS). Kod izbijanja elektrona iz elektronskog omotača atoma, ostaje prazno, tzv. vakantno mjesto koje se popuni elektronom iz druge elektronske ljuske više energije. Prilikom tog skoka elektrona emitira se jedan kvant energije ili X – zraka. Energija tako nastalog zračenja karakteristična je za svaki kemijski element. Takvu vrstu zračenja detektira EDS (engl. *Energy Dispersive Spectrometer*) detektor. EDS se koristi za određivanje kemijskog sastava uzorka na temelju X – zraka koje emitira uzorak pod elektronskim snopom. EDS se najčešće primjenjuje za analizu elemenata od rednog broja 11 (Na) naviše.

Mikrostrukturna karakterizacija CuAlMn trake provedena je na pretražnom elektronskom mikroskopu TESCAN VEGA 5136, slika 17. Uzorci su snimljeni pri povećanjima od 500 do 5000x na dvije pozicije.



a)



b)

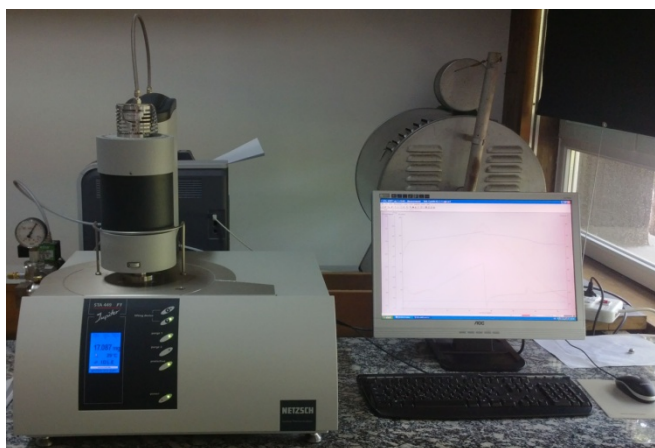
Slika 17. Fotografije pretražnog elektronskog mikroskopa TESCAN VEGA 5136 MM –  
Laboratorij za razvoj i primjenu materijala Metalurški fakultet

### 3.6. Mjerenje električnog otpora i toplinska analiza

Mikrostrukturne promjene u metalnim materijalima i slitinama u ovisnosti o temperaturi možemo vidjeti i na temelju promjene električne otpornosti. Za mjerenje električnog otpora korištena je metoda istosmjerne struje koja je propuštana kroz vrpču namotanu na 50 mm dugu keramičku cijev. Tijekom zagrijavanja uzorka električna otpornost je mjerena u peći, a promjena temperature uzorka je praćena Pt – Pt 10% Rh termoparom. Kontroliranje procesa zagrijavanja peći provodilo se Eurotherm kontrolnim sustavom. Vrijednosti električnog otpora dobivene su simultanim proračunom iz poznatih vrijednosti struje koja protječe kroz uzorak i mjerenim padom napona.

Postoji više tehnika toplinske analize, a ona koja je korištena u ovom radu je metoda diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC). To je metoda koja služi za određivanje promjene toplinskog toka koji nastaje uslijed faznih transformacija u materijalima. Mjerenja daju kvalitativne podatke o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne efekte te promjenu toplinskog kapaciteta. Diferencijalna pretražna kalorimetrija je najčešće korištena tehnika toplinske analize.

Metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet, temperature faznih prijelaza, topline faznih prijelaza, kao i podaci o kemijskim reakcijama. Rad na diferencijalnoj pretražnoj kalorimetriji ima mnoge prednosti, a neke od njih su: mala količina uzorka, brzo vrijeme provedbe eksperimenta u odnosu na eksperimente istog tipa, jednostavnost interpretacije rezultata i sl. Područja primjene diferencijalne pretražne kalorimetrije podrazumijevaju proučavanje i mjerenje fizikalnih promjena (npr. taljenje), promjenu kristalne faze, promjenu polimera, faznih dijagrama, toplinske provodljivosti, difuzije, itd. U Laboratoriju za razvoj i primjenu materijala nalazi se uređaj za DSC analizu NETZSCH STA 449 F1 (slika 18).



Slika 18. Uređaj za DSC toplinsku analizu – Laboratorij za razvoj i primjenu materijala  
Metalurški fakultet

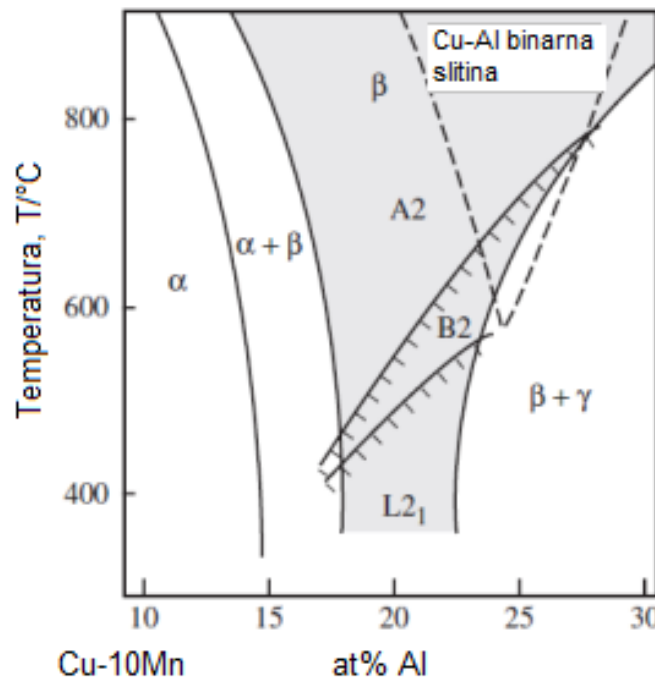


## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

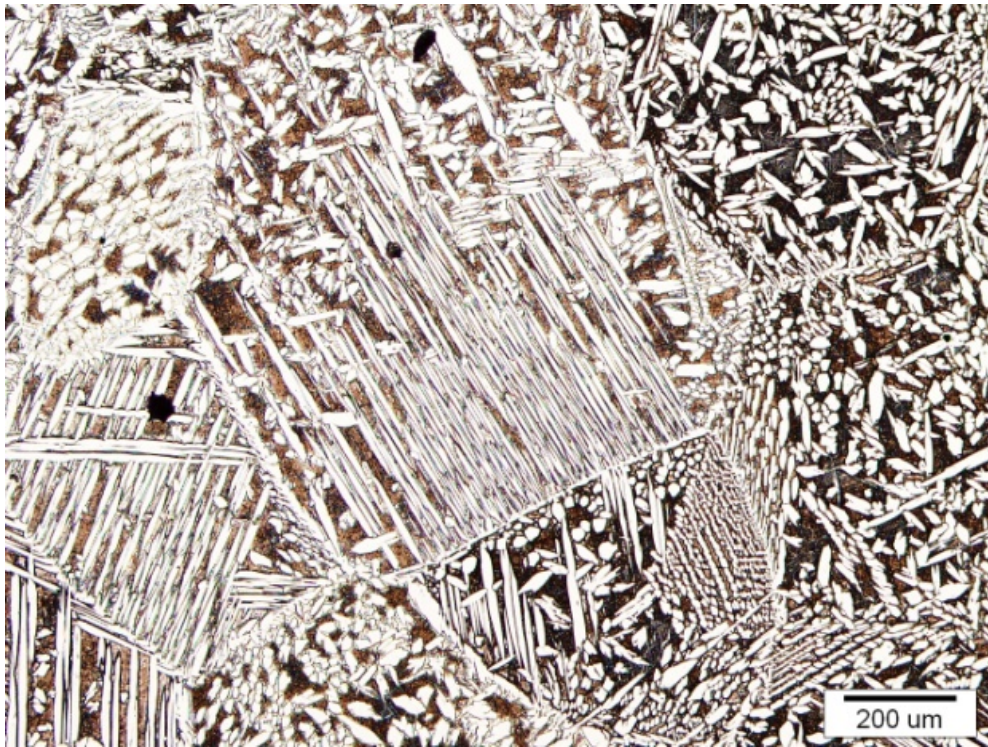
### 4.1. Optička mikroskopija

Dodatkom nekih legirnih elemenata u Cu-Al sistemu može se dovesti do značajnog poboljšanja svojstava. Npr. dodatak mangana u binarnu Cu-Al slitinu stabilizira kristalnu centrirano kubičnu fazu, proširuje jednofazno područje na niže temperature i niži sadržaj aluminija te poboljšava duktilnost u slitinama s niskim sadržajem aluminija smanjujući stupanj složenosti u kristalnoj rešetci. Primjerice, 2 % mangana koji zamjenjuje aluminij može suzbiti eutektoidnu reakciju  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$ , održavajući pritom potrebnu prijelaznu temperaturu.

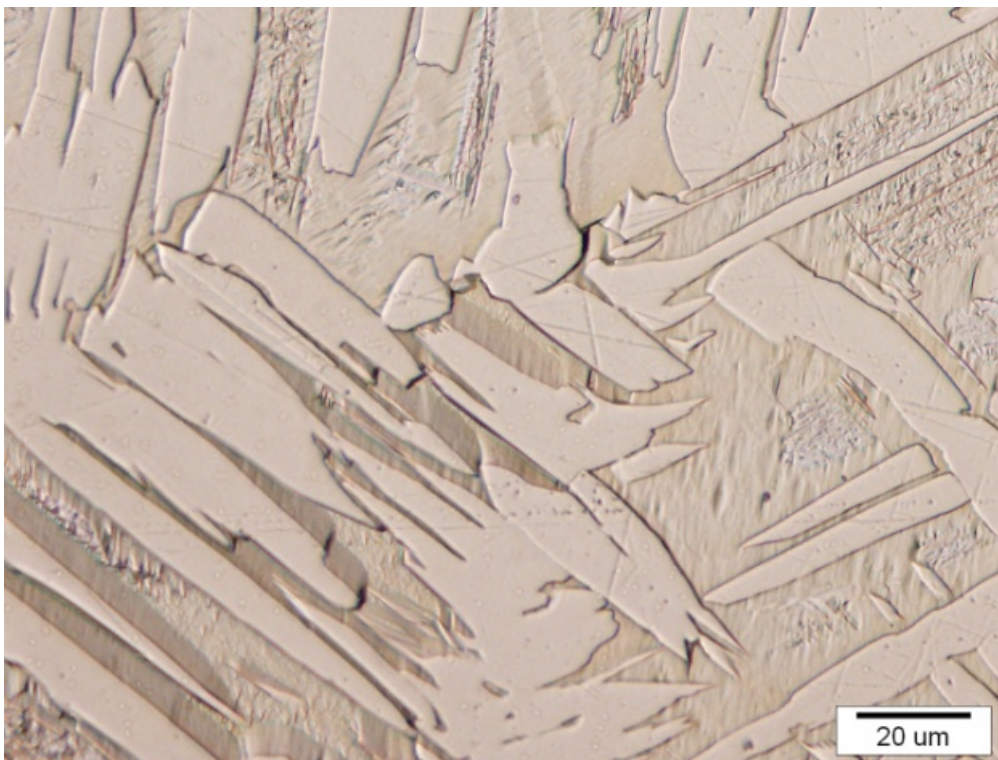
Iz literature [16] je poznato da se dodatkom mangana proširuje jednofazno područje koje se može vidjeti iz faznog dijagrama CuAlMn slitine, kod vertikalnog presjeka pri 10 at. % Mn, te također pojava  $\alpha + \beta$  mikrostrukture, slika 19. Slika 20 prikazuje rezultate optičke mikroskopije CuAlMn ingota, a na slikama 21 i 22 prikazane su optičke mikrografije CuAlMn lijevane trake. Kao što se može vidjeti, CuAlMn ingot posjeduje dvofaznu mikrostrukturu ( $\alpha + \beta$ ). Poznato je da CuAlMn slitine prolaze martenzitnu transformaciju iz  $\beta$ -faze. Navedena  $\beta$  – faza je stabilna samo na visokim temperaturama. Pritom, mogu nastati tri tipa martenzita:  $\alpha'$  (3R),  $\beta_1'$  (18R),  $\gamma_1'$  (2H), a to ovisi o udjelu aluminija i mangana. Kod nižih sadržaja aluminija, u strukturi se može zamjetiti pretežno  $\beta_1'$  martenzit, dok je nastanak  $\gamma_1'$  martenzita povezan s visokim udjelom aluminija. Nasuprot tome, na slici 20 može se vidjeti da traka proizvedena „melt spinning“ postupkom pokazuje prisutnost martenzitne faze. Zrna u mikrostrukтури lijevane trake sadrže lamele martenzita.



Slika 19. Vertikalni presjek kod 10 at.% Mn u Cu-Al-Mn slitini [16]



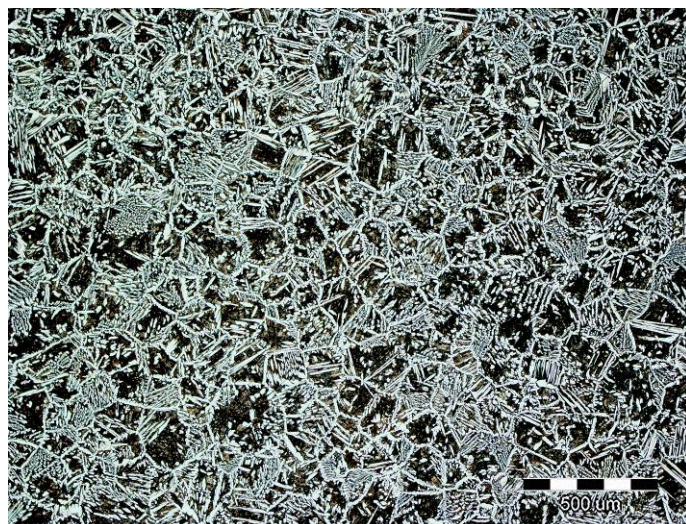
a)



b)

Slika 20. Optičke mikrofotografije CuAlMn ingota pri povećanjima 100x (a) i 1000x (b)

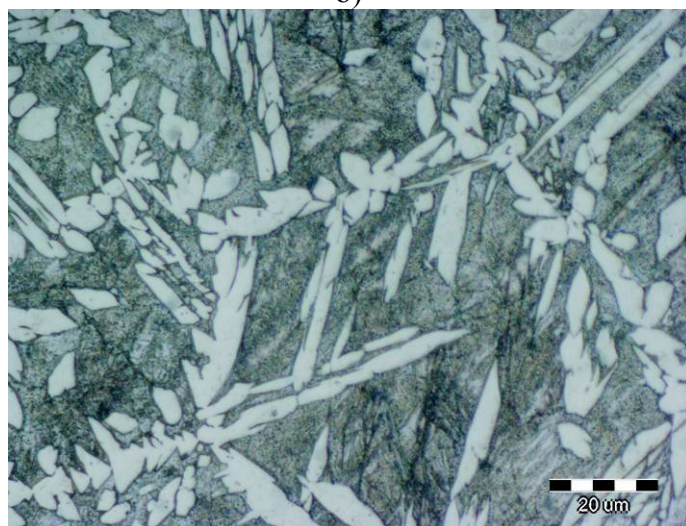




a)



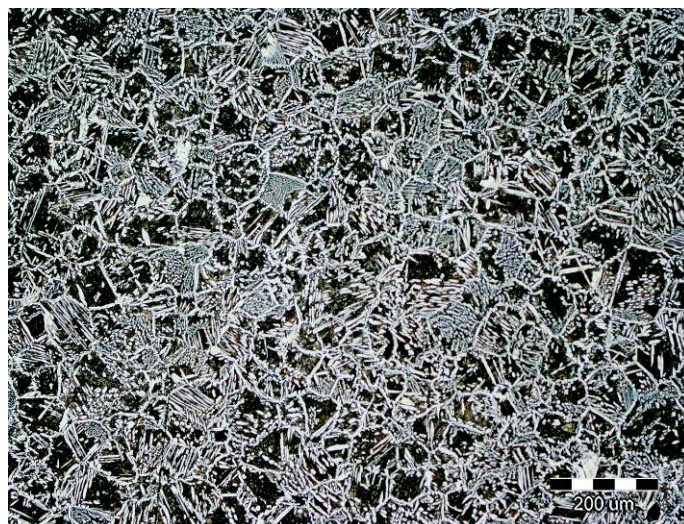
b)



c)

Slika 21. Optičke mikrofografije CuAlMn brzo skrutnute trake pri povećanjima 100x (a), 500x (b) i 1000x (c), pozicija 1





a)



b)

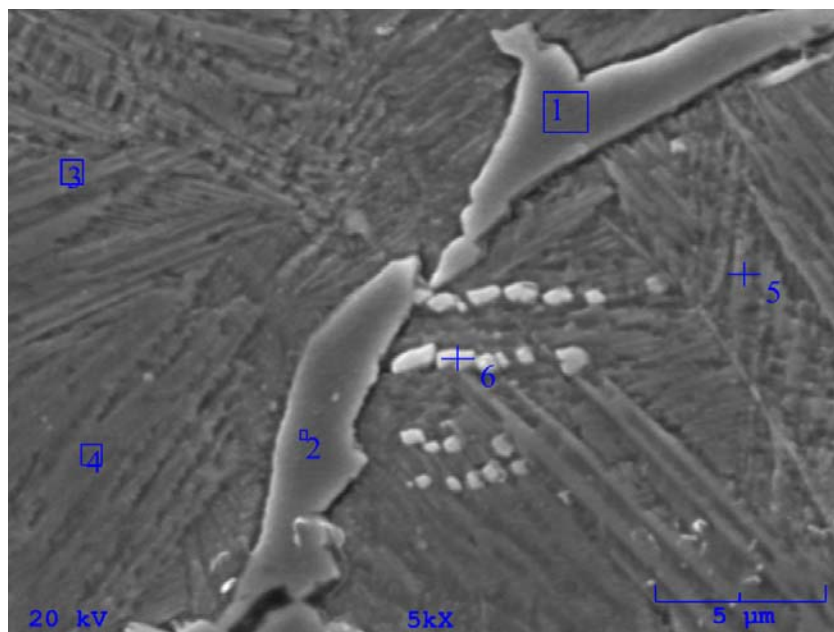


c)

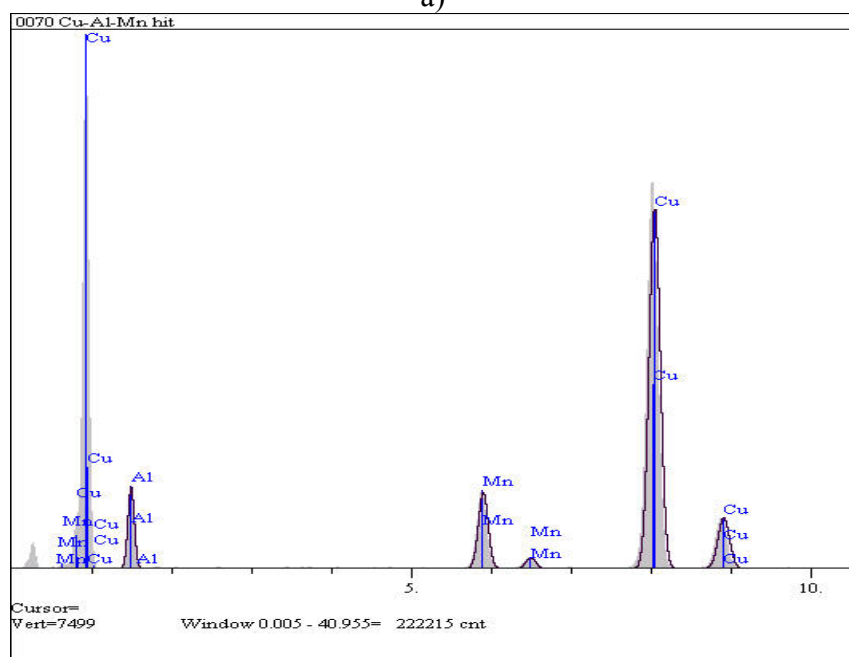
Slika 22. Optičke mikrografije CuAlMn brzo skrutnute trake pri povećanjima 100x (a), 500x (b) i 1000x (c), pozicija 2

## 4.2. Pretražna elektronska mikroskopija

Tipična SEM mikrografija s EDS spektrom lijevanih traka prikazana je na slici 23. SEM mikrografija jasno prikazuje prisutnost martenzita u mikrostrukтури i njegovu morfologiju (pozicija 3, 4 i 5) te čestice netransformirane  $\alpha$  – faze (pozicija 1, 2 i 6). Rezultati EDS analize CuAlMn trake u lijevanom stanju su navedeni u tablici 3.



a)



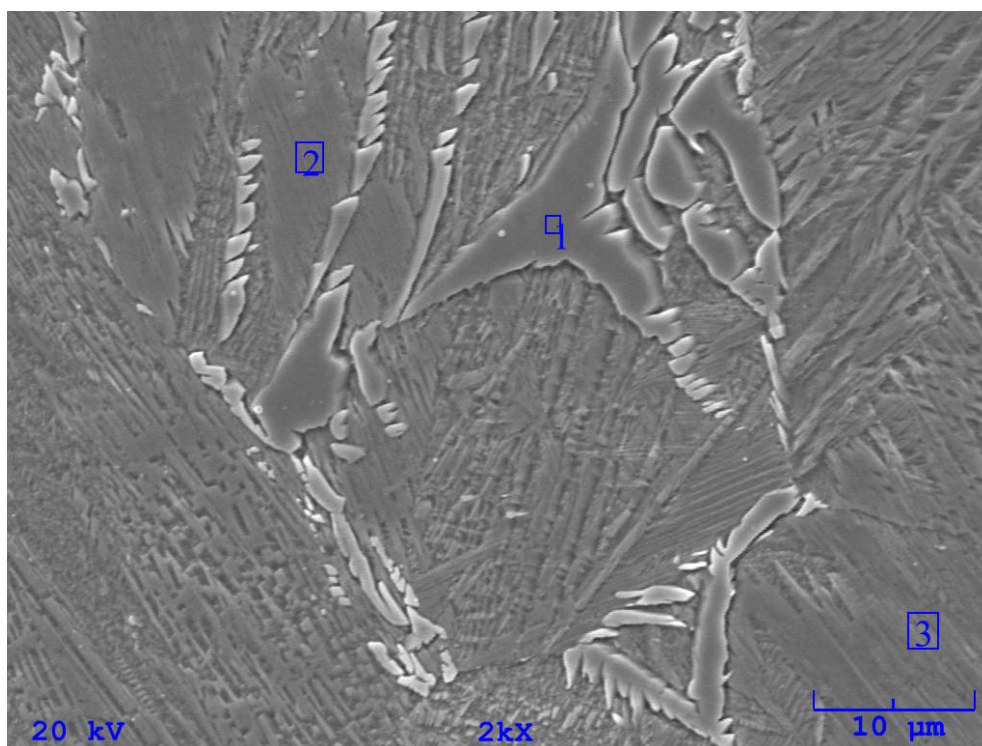
b)

Slika 23. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar – pozicija 1 (b) CuAlMn brzo skrutnute trake poslije lijevanja „melt spinning“ postupkom – pozicija 1, povećanje 5000x

Iz tablice 3 može se vidjeti razlika u kemijskom sastavu između pozicija 3,4 i 5 (martenzitne faze) i pozicija 1,2 i 6 koje predstavljaju netransformiranu  $\alpha$  – fazu. Netransformirana  $\alpha$  – faza ima nešto viši udio bakra (približno 2 %) u odnosu na martenzitnu fazu, te nešto niži udio aluminija (oko 2 %). Udio mangana u obje faze je vrlo sličan. Slično ponašanje može se zamjetiti i na drugoj poziciji snimljenoj na uzorku CuAlMn trake, slika 24 i tablica 4.

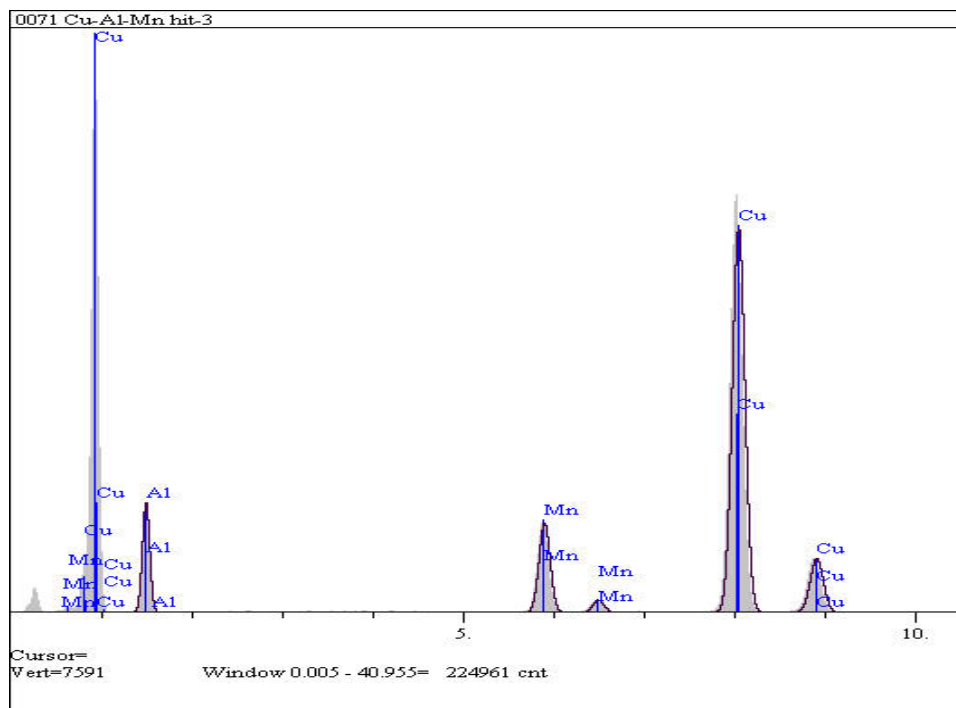
Tablica 3. Kemijski sastav CuAlMn brzo skrutnute trake poslije lijevanja „melt spinning“ postupkom

Pozicija označena na slici 23	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1	87.572	5.908	6.520
2	86.899	6.092	7.008
3	85.503	7.541	6.956
4	85.643	7.204	7.153
5	85.846	6.898	7.257
6	87.302	5.581	7.217



a)





b)

Slika 24. SEM mikrografija (a) i energetska disperzijski spektar – pozicija 3 (b) CuAlMn brzo skrutnute trake poslije lijevanja „melt spinning“ postupkom – pozicija 2, povećanje 2000x

Tablica 4. Kemijski sastav CuAlMn brzo skrutnute trake poslije lijevanja „melt spinning“ postupkom

Pozicija označena na slici 24	Kemijski sastav, mas. %		
	Cu	Al	Mn
1	87.568	5.941	6.491
2	85.383	7.264	7.353
3	85.613	7.236	7.150

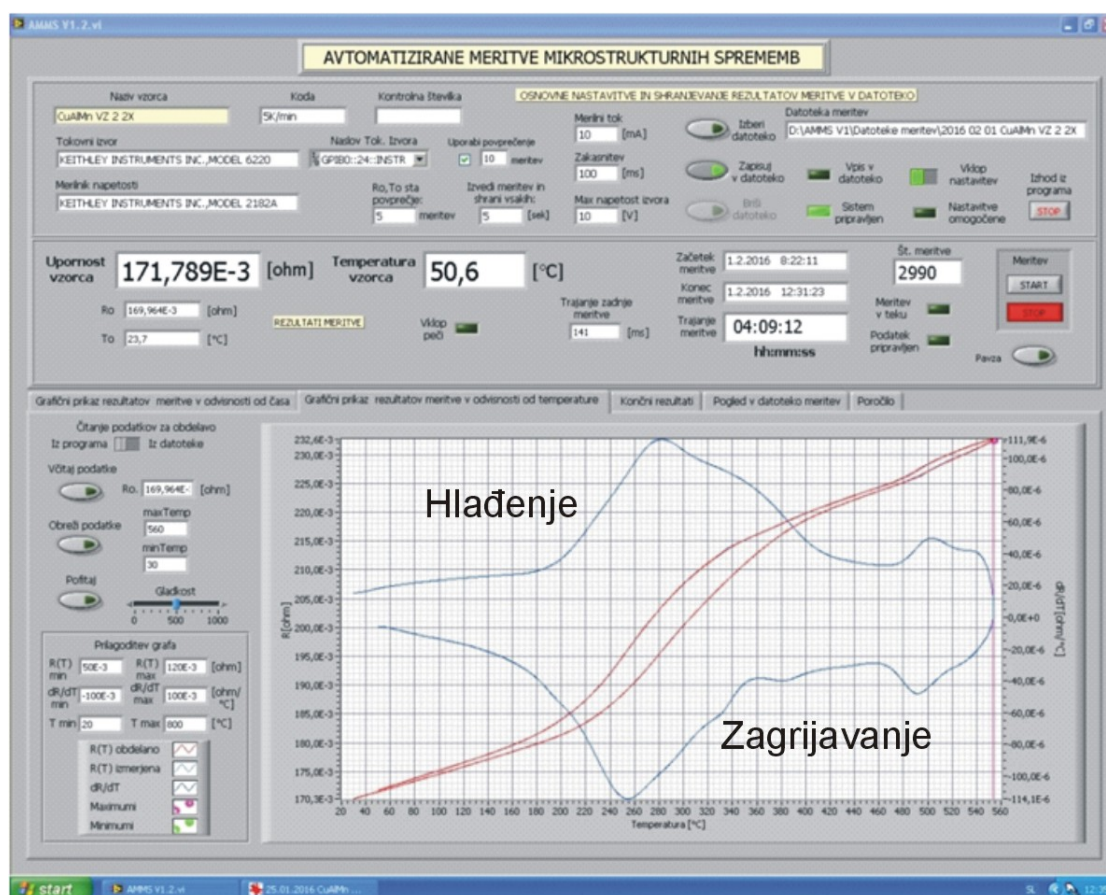
### 4.3. Električni otpor i diferencijalno pretražna kalorimetrija

Metoda određivanja električnog otpora je bila korištena za određivanje temperatura faznih transformacija, tj. analize razvoja mikrostrukture. Slika 25 prikazuje rezultate mjerenja električnog otpora CuAlMn trake kao odnos električni otpor/temperatura. Kao što se može vidjeti, dobivene krivulje imaju nekarakterističan oblik. Budući da nije došlo do karakteristične pojave  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  i  $A_f$  temperatura, može se pretpostaviti da vrhovi na krivuljama vjerojatno predstavljaju precipitate  $\alpha$  – faze i sređivanje strukture austenita.

Dobiveni rezultati električnog otpora se podudaraju s istraživanjem Stanciu i sur. [17]. Oni su zaključili da transformacije tijekom zagrijavanja mogu biti povezane s precipitacijom ravnotežne  $\alpha$ -faze (pri temp. 327°C) i sa sređivanjem strukture austenita (pri temp. 483°C). Također, prilikom hlađenja, može se uočiti dvosmjerno sređivanje strukture. Uzimajući u obzir da je tijekom mjerenja električnog otpora hlađenje bilo prekinuto pri sobnoj temperaturi, može se pretpostaviti da nije došlo do direktne martenzitne transformacije jer se kritična temperatura  $M_s$  nalazi ispod sobne temperature.

Također, Sutou i sur. [16] napominju kako grupa CuAlMn slitina s višim sadržajem mangana ( $> 8$  at.%) i nižim sadržajem aluminija ( $< 18$  at.%) smanjenjem uređenosti osnovne  $L2_1$  faze pokazuje odličnu obradivost u hladnom stanju.

Budući da je mjerenje električnog otpora bilo zaustavljeno iznad sobne temperature,  $M_s$  i  $M_f$  temperature nisu utvrđene.



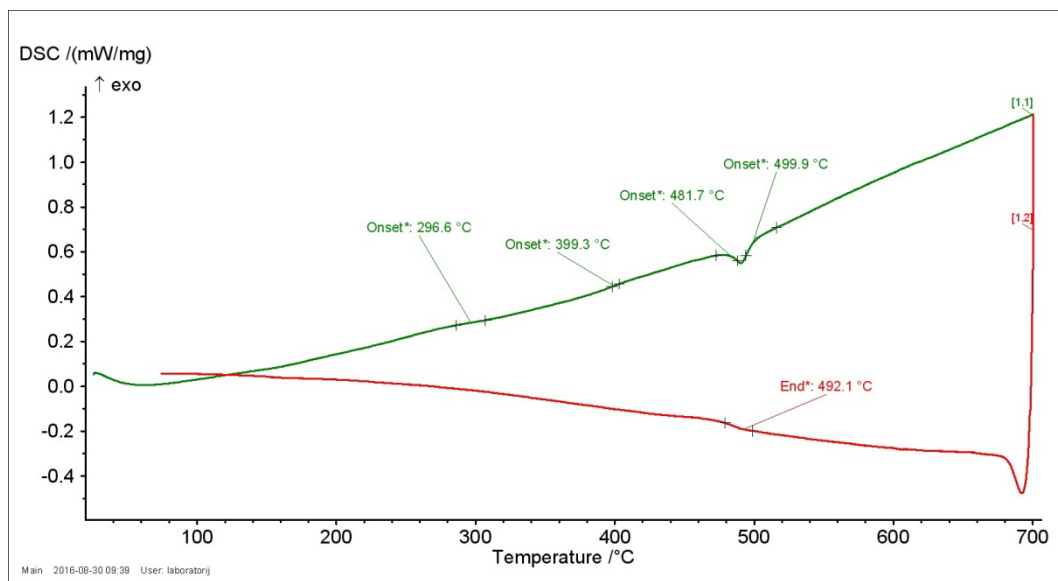
Slika 25. Ovisnosti električnog otpora o temperaturi brzo skrutnutih CuAlMn traka

Diferencijalna pretražna kalorimetrija provedena je na uređaju NETZSCH STA 449 F1. Uzorci su zagrijavani od sobne temperature do 700 °C u dva ciklusa zagrijavanja i hlađenja pri brzini od 10 K/min.

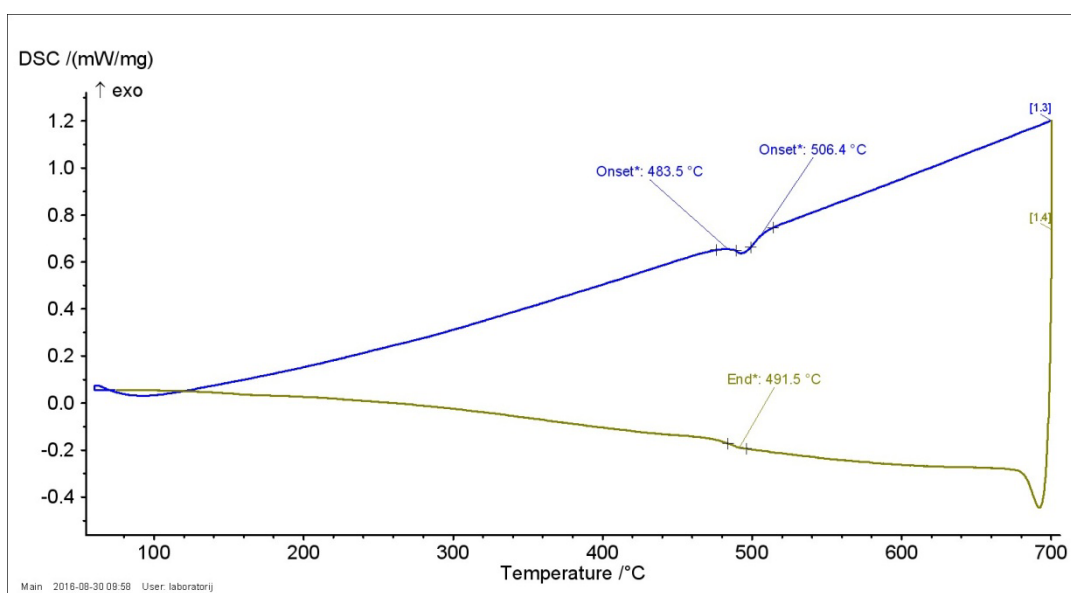


Rezultati DSC mjerenja prikazani su na slikama 26 i 27. U oba ciklusa zagrijavanja i hlađenja može se zamijetiti sređivanje strukture, međutim nisu ustanovljene temperature faznih transformacija  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  i  $M_f$ , odnosno nije ustanovljena martenzitna transformacija. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom potvrđen je rezultat dobiven mjerenjem električnog otpora, u kojem se pri temperaturama oko 300°C i 500°C može zamjetiti precipitacija  $\alpha$  –faze i sređivanje austenitne strukture.

Budući da je DSC mjerenje provedeno od sobne temperature do 700°C a  $M_s$  i  $M_f$  su pri nižim temperaturama, u daljnjim istraživanjima mogla bi se provesti DSC analiza u kriogenim uvjetima.



Slika 26. DSC krivulja CuAlMn trake dobivene „melt spinning“ postupkom – 1 ciklus zagrijavanja i hlađenja



Slika 27. DSC krivulja CuAlMn trake dobivene „melt spinning“ postupkom – 2 ciklus zagrijavanja i hlađenja

## 5. ZAKLJUČAK

Nakon lijevanja CuAlMn slitine s prisjetljivosti oblika „melt spinning“ postupkom, zatim pripreme uzorka te na temelju provedene mikrostrukturne analize optičkom mikroskopijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom kao i mjerenja električkog otpora i diferencijalne pretražne kalorimetrije, može se zaključiti sljedeće:

- lijevanjem Cu – 8,96% Al – 7,08% Mn (mas. %) ingota dobivena je dvofazna mikrostruktura ( $\alpha + \beta$ ) ;
- iz navedenog ingota proizvedene su lijevane trake „melt spinning“ postupkom ;
- rezultati mikrostrukturne analize brzo skrutnute trake CuAlMn slitine u lijevanom stanju pokazuju formiranje martenzitne mikrostrukture, te prisutnost  $\alpha$  – faze
- rezultati energijske disperzijske spektroskopije pokazuju nešto viši udio bakra i niži udio aluminija u netransformiranoj  $\alpha$  – fazi u odnosu na martenzitnu fazu ;
- pikovi promatrani na krivuljama električni otpor/temperatura vjerojatno predstavljaju precipitate  $\alpha$  – faze i sređivanje strukture austenita ;
- rezultati DSC mjerenja potvrđuju rezultate mjerenja električnog otpora, pri čemu također nisu ustanovljene temperature faznih transformacija  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  i  $M_f$ , odnosno nije ustanovljena martenzitna transformacija
- budući da je toplinska analiza provedena od sobne temperature do 700°C, postoji mogućnost da se karakteristične  $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$  i  $M_f$  temperature nalaze ispod sobne temperature, te je za njihovo određivanje potrebno provesti DSC ispitivanje u kriogenim uvjetima.

## LITERATURA

- [1] D. C. Lagoudas, Shape Memory Alloys Modeling and Engineering Applications, Springer, Texas, USA, 2008.
- [2] D. Čubela, Legure koje pamte svoj oblik, *Mašinstvo* **2** (2002) 6, 83-92.
- [3] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva, *Kemija u industriji* **63** (2014), 9-10; 323-329.
- [4] A. Subic, M. Leary, J. Mohd Jani, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design* **56** (2014), 1078-1113.
- [5] C. Cismasiu, Shape Memory Alloys, Sciyo, Rijeka, Croatia, 2010.
- [6] K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, S. Miyazaki, Shape Memory and Superelastic alloys Technologies and applications, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2011.
- [7] M. Gojić, Legure s efektom memorije oblika, *Metalurgija* **31** (1992) 2/3, 77-82.
- [8] C. LExcellent, Shape-memory Alloys Handbook, John Wiley&Sons Inc., Hobogen, 2013, 11-47.
- [9] J. Van Humbeeck, L. Delaey: A comparetive review of the (Potential) Shape Memory Alloys, ESOMAT 1989 - Ist European Symposium on Martensitic Transformations in Science and Technology, Bochum, Germany, 1989., 15-26.
- [10] I. Ivanić, M. Gojić, S. Kožuh, M. Rimac, O. Beganović, K. Begović, D. Čubela, Razvoj Cu-slitina s prisjetljivosti oblika, Zbornik radova TECHNO-EDUCA 2012, Centar za inovativnost i poduzetništvo, Univerzitet u Zenici, 7.-8. 11. 2012., 82-87.
- [11] Y.Q. Jiao, Y.H. Wen, N. Li, J.Q. He, J. Teng, Effect of solution treatment on damping capacity and shape memory effect of a CuAlMn alloy, *Journal of Alloys and Compounds* **491** (2010), 627-630.
- [12] Y. Sutou, T. Omori, A. Furukawa, Y. Takahashi, R. Kainuma, K. Yamauchi, S. Yamashita, K. Ishida, Development of Medical Guide Wire of Cu-Al-Mn-Base Superelastic Alloy with Functionally Graded Characteristics, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **69** (2004) 1, 64-69.
- [13] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Ductile Cu-Al-Mn based shape memory alloys: General properties and applications, *Materials Science and Technology* **24** (2008) 8, 896-901.
- [14] T. Tanaka, S. Kise, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Development of a Cu-Al-Mn Shape-Memory Alloy and its Application to an Ingrown Toenail Correcting Clip, *Materia Japan* **51** (2012) 3, 108-110.
- [15] S. Kožuh, I. Ivanić, M. Bizjak, B. Kosec, T. Holjevac Grgurić, I. Bogeljić, M. Gojić, Microstructure of Cu-Al-Mn shape memory ribbons casted by melt spinner, Proceedings book of 15th International Foundrymen Conference, University of Zagreb Faculty of Metallurgy, Opatija, Croatia, May 11-13, 2016., 140-150.
- [16] Y. Sutou, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of alloying elements on the shape memory properties of ductile Cu-Al-Mn alloys, *Materials Science Engineering* **A237-275** (1999), 375-379.
- [17] S. Stanciu, L.G. Bujoreanu, R.I. Comanenci, N. Cimpoesu, I. Ionita, V.V. Moldoveanu, Particularities of phase transitions in thermomechanically processed Cu-Al-Mn shape memory alloys, Proceedings of 8<sup>th</sup> European Symposium on Martensitic Transformations ESOMAT, 07-11. September, Prague, 2009, 1-6 (DOI:10.1051/esomat/200905004).

# **ŽIVOTOPIS**

## **Osobni podaci**

Ime i prezime: Ivan Bogeljić

Adresa: Kneza Trpimira 17, Sisak

Datum i mjesto rođenja: 27. 01. 1991., Zagreb

Telefon: +385 98 932 8656

E-mail: [ivan\\_bogeljic@hotmail.com](mailto:ivan_bogeljic@hotmail.com)

## **Obrazovanje**

1997. – 2005. Osnovna škola Braća Bobetko

2005. – 2010. Tehnička škola Sisak, smjer računalni tehničar za strojarstvo

2012. – 2016. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet, preddiplomski sveučilišni studij  
Metalurgija, smjer metalurško inženjerstvo

## **Osobne vještine**

Materinski jezik: hrvatski

Ostali jezici: engleski

Računalne vještine: osnove rada na računalu, poznavanje rada u MS Office-u